



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA – PIBIC

**Avaliação da degradação de compostos emergentes presentes
em efluente de uma Universidade mediante processo
H₂O₂/UV**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -
ETINILESTRADIOL PRESENTE EM EFLUENTE
PROVENIENTE DE UMA ETE VIA PROCESSO UV/H₂O₂**

Relatório Final

Período da bolsa: agosto de 2019 a julho de 2020

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/COPES

Orientador: Bruno Souza Santos

Autor: Pedro Henrique Carvalho de Azevedo

SUMÁRIO

1.	Introdução	4
2.	Objetivos.....	6
2.1.	Objetivo Geral.....	6
2.2.	Objetivos Específicos.....	6
3.	Metodologia	6
3.1.	Matriz Aquosa.....	6
3.2.	Realizações dos experimentos	8
3.3.	Instalação experimental	8
3.4.	Tratamento via processo oxidativo avançado UV/H₂O₂	9
3.5.	Peróxido residual	10
3.6.	Actionimetria	10
3.7.	Análises cromatográficas	11
3.7.1.	Preparo das solução padrão.....	12
3.7.2.	Extração líquido-líquido	12
3.7.3.	Concentração das amostras	13
3.7.4.	Derivatização.....	13
3.7.5.	Condições de cromatográficas e de detecção.....	14
3.8.	Validação da metodologia analítica	15
3.8.1.	Linearidade	15
3.8.2.	Precisão e exatidão.....	16
3.8.3.	Limites de detecção e quantificação	16
3.9.	Caracterização do Efluente.....	17

3.10. Ensaios de Toxicidade	18
3.10.1. Ensaios de Toxicidade com a <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	18
3.10.2. Ensaios de Toxicidade empregando a <i>Lactuca sativa</i>	19
4. Resultados e discussões.....	21
4.1. Validação da metodologia analítica	21
4.1.1. Linearidade	21
4.1.2. Limites de Detecção e Quantificação	22
4.1.3. Precisão e exatidão.....	22
4.2. Aplicação dos processos em separado para remoção do 17 α -etinilestradiol no efluente.....	23
4.2.1. Ensaio via radiação ultravioleta (fotólise)	23
4.2.2. Ensaio via peroxidação química	25
4.3. Avaliação da degradação do EE2 no efluente proveniente de uma ETE por peroxidação assistida por radiação ultravioleta	26
4.4. Otimização da contribuição da aplicação do tratamento UV/H ₂ O ₂ na degradação do 17 α -etinilestradiol.....	31
4.5. Estudo da Toxicidade	35
5. Conclusões	38
6. Perspectivas de futuros trabalhos	39
7. Referências bibliográficas	40
8. Outras atividades.....	44
9. Justificativa de Alteração no Plano de Trabalho.....	44

1. Introdução

A ocupação urbana e o adensamento populacional desordenado resulta em uma grande utilização dos recursos naturais. Ademais, retiradas contínuas de água dos mananciais para os diversos fins geram quantidades proporcionais de efluente líquido, os quais retornam aos corpos hídricos, alterando assim a sua qualidade.

Os mananciais, em condições não naturais de preservação podem sofrer com sérios problemas, o principal é a eutrofização do corpo hídrico ocasionado pela presença de concentrações excessivas de nutrientes (principalmente fósforo e nitrogênio). O que leva ao aparecimento de alterações nos corpos de água, é a entrada indevida de substâncias químicas principalmente devido ao lançamento de efluentes (doméstico e industrial), sejam eles *in natura* ou tratados total ou parcialmente. Assim, advém a importância da gestão ambiental no que se refere ao controle, tratamento adequado, e despejos que são realizados nos mananciais.

Alguns compostos que estão presentes nos efluentes domésticos e industriais veem despertando preocupações ambientais e são caracterizados como substâncias ambientalmente persistentes, não sendo possível a sua degradação pelos processos convencionais de tratamento realizados nas estações de tratamento de efluentes, ETE, (FAGNANI et al., 2013). Devido a esta particularidade, estes compostos foram denominados de contaminantes emergentes, os quais foram detectados em diferentes matrizes aquosas em baixas concentrações, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} (GARCÍA-SANTIAGO et al., 2016).

O Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, do inglês United States Geological Survey) conceitua contaminantes emergentes como “qualquer microrganismo ou substância química, natural ou sintética, que não é monitorada, mas que é capaz de surgir no ambiente e provocar efeitos adversos, conhecidos ou não, sobre ecossistemas e/ou sobre a saúde humana”.

Dentre os possíveis efeitos que podem ser causados por esses compostos, Souza (2009) aponta a interferência no sistema endócrino dos indivíduos, o que possibilita provocar alterações na fertilidade, além de representarem um risco à saúde, visto que os mesmos

estão relacionados ao aumento da incidência de alguns tipos de câncer.

Os contaminantes emergentes abrangem várias substâncias, em particular os hormônios, tanto naturais, produzidos nos organismos vivos, quanto os sintéticos, amplamente utilizado em medicamentos e tratamentos hormonais. Entre os hormônios, pode-se destacar o 17 α -etinilestradiol (EE2), principal hormônio desenvolvido para métodos contraceptivos. Este composto é resistente à biodegradação e possui uma elevada atividade estrogênica, fazendo com que o tratamento convencional de efluentes não os remova completamente (FERREIRA, 2008; SNYDER *et al.*, 1999).

Esse composto pode adentrar na natureza quando os seres humanos, sob efeito de medicação, o excretam do próprio organismo através das fezes e urinas para a rede coletora, havendo assim a contaminação do meio ambiente por meio dos lançamentos de efluentes domésticos que atingem os mananciais e o solo (ERICKSON, 2002 apud REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

Tendo em vista que o tratamento convencional das ETEs se mostra ineficaz para degradação total desse micropoluinte, verifica-se a necessidade de se implantar outros processos de tratamento para os resíduos líquidos, além dos tratamentos convencionais do tipo biológico e físico-químico, de forma a controlar o efeito negativo que esse composto possa gerar ao meio ambiente. Nesse sentido, o tratamento que utiliza os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se mostra muito eficiente, pois permite a degradação de uma classe variada de substâncias em meio aquoso (FAGNANI *et al.*, 2013).

Dantas *et al.* (2010) justificam que a recorrência no uso pelos POAs como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes se deve ao fato da geração dos radicais livres oxidativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO•), que por ser bastante reativo e pouco seletivo, remove de maneira eficiente os compostos recalcitrantes do meio.

Em particular, entre os POAs, a técnica de peroxidação assistida pela irradiação ultravioleta (UV/H₂O₂) é conhecida por apresentar um grande efeito de degradação em diversos tipos de contaminantes presentes em matrizes aquosas, incluindo os desreguladores endócrinos (GOGATE e PANDIT, 2004). A aplicabilidade desse processo pode ser verificada em diversos estudos que degradaram hormônios, como o levotiroxina sódica, o 17 β – estradiol, e a estrona, além de fármacos, como a carbamazepina e o ácido

fólico (MAFRA E SILVA, 2017; MARTINEZ et al., 2015; VIEIRA 2011.)

Diante do exposto, este trabalho otimizou, em batelada, os processos isolados de fotólise UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e de peroxidação, e o processo combinado UV/H₂O₂ ($\lambda = 254\text{nm}$) para a degradação, em separado, do hormônio 17 α -etinilestradiol presente em esgoto sanitário, além da avaliação ecotoxicológica das amostras tratadas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Determinar a condição ótima do processo de peroxidação assistida pela irradiação UV na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol presente em amostra de efluente oriunda de uma estação de tratamento de esgoto na cidade de Aracaju – SE.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar os parâmetros cinéticos de degradação;
- Avaliar a influência de diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio na degradação do poluente alvo;
- Avaliar a eficiência da degradação do poluente alvo utilizando em separado os processos de irradiação UV e de peroxidação;
- Avaliar a toxicidade das amostras de efluente tratadas provenientes do processo otimizado UV/H₂O₂.

3. Metodologia

3.1. Matriz Aquosa

Este estudo utilizou como matriz aquosa para avaliar o tratamento oxidativo amostras de efluente provenientes de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Figura 1), a qual está sob responsabilidade da companhia de saneamento de Sergipe

(DESO), localizada no município de Aracaju-SE.

A amostra foi obtida após o ciclo completo dos tratamentos biológicos, tendo sido coletado no tanque de contato. A estação em questão utiliza como tratamento do efluente bruto o processo biológico do tipo anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) seguido do tratamento aeróbio (Valos de Oxidação). Vale salientar que a ETE funciona continuamente com uma vazão de tratamento de 200 L.s^{-1} .

Figura 1 - Foto aérea da Estação de Tratamento de Esgoto da DESO, com destaque para o local de coleta do efluente deste estudo (ponto "A").



Fonte: HECA, 2019

A letra “A” em destaque na Figura 1 mostra exatamente o local do ponto de coleta das amostras de efluente utilizado neste estudo (tanque de contato). Cerca de 50 L de efluente foram coletados no dia 10 de outubro de 2019 e transportados até o Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), onde foram armazenadas sob refrigeração ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) e na ausência de luz até o momento da realização dos experimentos.

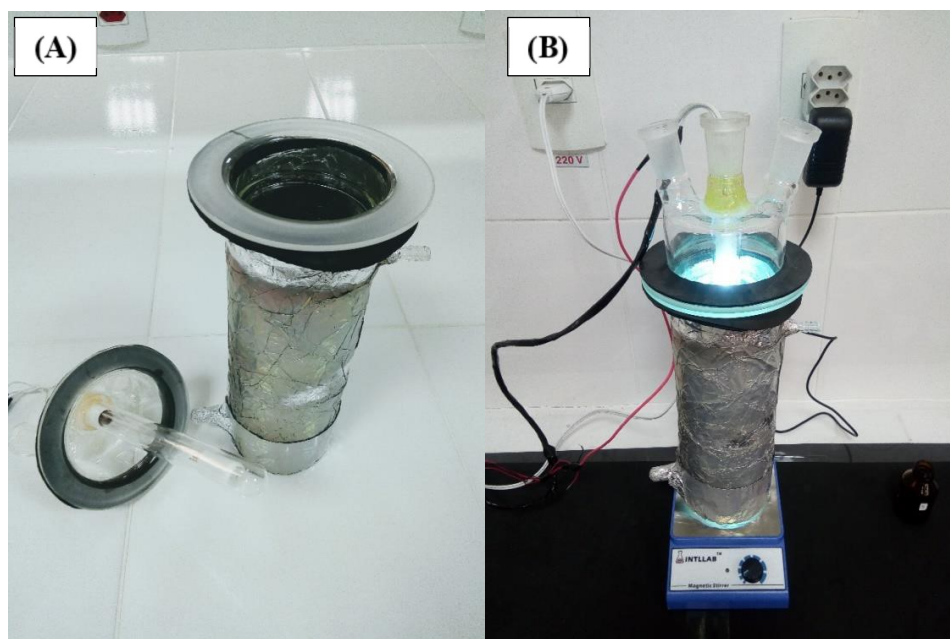
3.2. Realizações dos experimentos

Todos os procedimentos experimentais foram realizados na Universidade Federal de Sergipe (UFS), *campus* de São Cristóvão. Destaques para o Laboratório de Tecnologia e Monitoramento Ambiental (LATAM), localizado no NUPEG, o qual foi utilizado para a realização dos ensaios de degradação. Para a análise espectrofotométrica, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM). Por fim, para os processos de Extração líquido-líquido, derivatização e análises Cromatográficas, foram utilizados o Laboratório de análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) e o Laboratório Multiusuário de Cromatografia, ambos no Departamento de Química (DQI).

3.3. Instalação experimental

Os experimentos foram realizados em um foto-reator o qual operou em batelada, de vidro Pyrex, encamisado, com capacidade de 1,5 L (dimensões de 8,5 cm de diâmetro interno e 29,0 cm de altura), conforme ilustrado na Figura 2. O vaso reacional permitia que a solução fosse irradiada por uma lâmpada disposta internamente e posicionada no centro do reator (Lâmpada UV-C modelo GH0212T5L, marca Di Star, potência nominal = 11 W). O sistema de radiação foi protegido por um tubo de quartzo, que impede o contato desta com a solução e permite a passagem dos fótons gerados para o meio aquoso. Para garantir que o sistema não tenha perda de radiação UV-C para o exterior, as paredes externas do foto-reator foram cobertas por uma película metálica. A homogeneização do sistema foi promovida por um agitador magnético e as aberturas da parte superior da tampa do foto-reator permitiam a retirada de alíquotas durante o andamento do processo de degradação.

Figura 2 - Aparato experimental. (A) Foto-reator e tampa acoplada ao tubo de quartzo contendo a lâmpada de UV-C. (B) Foto-reator em funcionamento sobre o agitador magnético.



Fonte: Autor, 2019

Os tratamentos empregando somente a radiação (fotólise) ou a solução de peróxido (peroxidação) foram realizados com este mesmo equipamento, tendo-se o cuidado de acionar ou não a lâmpada.

3.4. Tratamento via processo oxidativo avançado UV/H₂O₂

Os experimentos de degradação foram realizados da seguinte forma: primeiramente, realizou a estabilização prévia do fluxo de fótons com o acendimento da lâmpada momentos antes do seu uso no fotoreator (± 10 minutos); em seguida foi adicionado ao vaso reacional o efluente (1500 mL); por fim, adição de uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio à amostra. Uma placa de agitação magnética era a responsável por manter a solução homogênea.

Os valores das concentrações iniciais de H₂O₂ estudadas foram definidas em função do parâmetro DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente, utilizando a razão molar DQO:H₂O₂, sendo avaliadas as razões 1:1; 1:2 e 1:3.

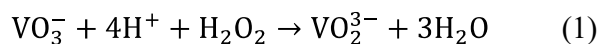
Com o ajuste das concentrações de partida de peróxido de hidrogênio e o fluxo de fótons estabilizado, a lampada era inserida no sistema e iniciada a contagem do tempo de

tratamento. O experimento foi realizado em duas horas e nos tempos pré-estabelecidos de 0, 2, 5, 7, 10, 25, 40, 60, 90 e 120 minutos, foram retiradas alíquotas de 15 mL para análise de monitoramento da degradação em função do tempo de reação, tendo-se o cuidado de gotejar, quando necessário, uma solução concentrada de bissulfito de sódio (NaHSO₃) para consumir o peróxido residual.

Experimentos utilizando apenas a radiação UV (fotólise) também foram realizados com o intuito de verificar a influência da radiação sobre a degradação do composto alvo, assim como, experimentos na ausência da radiação UV (peroxidação) foram realizados para avaliar o efeito do peróxido sobre a degradação. Importante mencionar que o experimento foi realizado em triplicata, de forma a garantir uma melhor qualidade dos resultados.

3.5. Peróxido residual

A concentração residual de peróxido de hidrogênio foi monitorada por espectrofotometria, de acordo com a metodologia descrita por Nogueira et al. (2005). O método está baseado na reação entre o peróxido com o metavanadato de amônia, em meio ácido, conforme representa a Equação (1)



As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS (Kasuki®) ajustado para o comprimento de onda de 450 nm e a determinação foi feita por meio de uma curva de calibração preparada previamente, que variou de 1 a 100 ppm.

3.6. Actinometria

O fluxo fotônico emitido pela lâmpada UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$), foi mensurado conforme metodologia fornecida por Nicole et al. (1990). Neste caso, o fluxo fotônico foi determinado pela actinometria com H₂O₂, o qual absorve radiação UV-C com comprimentos de onda menores do que 280 nm.

Para o ensaio, foi preparada uma solução aquosa com 50 ppm de H₂O₂. Um volume

de 1,5 L desta solução foi adicionado à unidade experimental, e agitado durante 5 min com a lâmpada desligada. Posteriormente, foi iniciada a irradiação e foram coletadas amostras em tempos definidos para a determinação da concentração de H₂O₂ residual. O procedimento teve uma duração total de 60 minutos.

A concentração de H₂O₂ (mg L⁻¹) foi representada em função do tempo (s) de irradiação, resultando em uma reta ao ser empregado o logaritmo neperiano das concentrações molares do peróxido (Apêndice A). O fluxo fotônico (P₀, expresso em Einstein s⁻¹) foi calculado usando a Equação 2.

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = \left(\frac{2,3 \times \epsilon \times l \times \phi \times P_0}{V} \right) \times t \quad (2)$$

sendo:

[C] = a concentração molar de H₂O₂ em t ≠ 0;

[C]₀ = a concentração molar inicial de H₂O₂;

ε = o coeficiente de extinção molar do H₂O₂ (λ = 254nm);

l = Comprimento óptico da luz;

φ = o rendimento quântico de produção de íons no comprimento de onda de irradiação;

V = o volume da solução;

t = o tempo de irradiação;

Subsequentemente, o fluxo fotônico foi convertido em J.s⁻¹ utilizando a Equação 3.

$$F_{0J s^{-1}} = F_{0 s^{-1}} \times E \times NA \quad (3)$$

sendo, E é a energia (J), calculada a partir da equação de Planck ($h \times c / \lambda$ (m); $h \times c = 1,99 \times 10^{-25}$) para o $\lambda_{\max} = 254$ nm de uma lâmpada UV-C, e NA é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

3.7. Análises cromatográficas

O contaminante alvo foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) utilizando o equipamento (GC/MS TQ 8040 Shimadzu®). Devido a

limitação do equipamento, o qual não é adequado para analisar amostras aquosas, foi necessário realizar uma marcha analítica de processamento, que permitisse a sua injeção em fase orgânica. Assim, as amostras provenientes de cada experimento foram submetidas a um tratamento analítico apresentado nos tópicos a seguir.

3.7.1. Preparo das solução padrão

Para a injeção no equipamento cromatográfico, foi necessário primeiramente a construção de uma curva de calibração analítica do hormônio em estudo (17 α -Etinilestradio), a qual foi preparada em diclorometano (DCM) grau HPLC (Tedia[®]) como solvente (fase orgânica). As diluições para soluções de trabalho foram 100; 10; 5; 2,5; 1; 0,1 ppm. A Tabela 1 apresenta algumas informações a respeito do hormônio em estudo.

Tabela 1 - Informações e características físico-químicas do hormônio em estudo.

Nome comum	CAS-no	Fórmula Molecular	Y_{sat} ($\mu\text{g.L}^{-1}$ 25°C)	Log K_{ow}	Pressão de Vapor (mm Hg)	K_{oc}	Meia-Vida (dias)
17α- Etinilestradiol	57-63-6	$C_{20}H_{24}O_2$	483	3,67	$4,5 \times 10^{-11}$	4770	4 - 6

Fonte: Reis *et al.*, 2006.

y_{sat} : solubilidade em água;

K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água;

K_{oc} : constante de sorção.

3.7.2. Extração líquido-líquido

A primeira fase de preparação das amostras foi a extração do analito da fase aquosa para a fase orgânica por meio da técnica de extração líquido-líquido (ELL), esta fase também permitiu a pré-concentração do analito. O princípio da ELL, ocorre pelo contato de um volume da amostra com a alíquota do solvente orgânico, separando os compostos em duas fases imiscíveis, enriquecendo o analito. Neste estudo foi utilizado como solvente orgânico o DCM.

Para esta técnica, utilizou-se um funil de separação, onde a amostra e o solvente de

extração foram adicionados. Com a agitação deste funil, misturando bem as duas fases (orgânica e aquosa) atingiu-se um estado de equilíbrio de partição de líquido-líquido, ou seja, o analito passou para a fase na qual está o solvente com maior afinidade, neste caso o solvente orgânico. A extração foi realizada em triplicada que permitiu uma maior recuperação da totalidade do analito na fração orgânica.

Na primeira extração, além de adição de DCM foi utilizado 5 mL de uma solução de cloreto de sódio a 5% para facilitar o processo de extração por meio do efeito *salting out*. Para cada extração foram utilizados 10 mL de DCM.

De forma a garantir a total separação entre a amostra e a fração orgânica, ainda foi utilizado um papel de filtro (Unifil) em um funil contendo sulfato de sódio, que evitou a passagem da água residual para a fase orgânica da amostra a ser analisada.

3.7.3. Concentração das amostras

Nesta fase, foi utilizado um sistema composto por um rotaevaporador (Fisatom®, Mod. 801), um banho ultratermostático SL 152/10 (Solab®) e um compressor aspirador (Fanem®). As condições de trabalho foram ajustadas para trabalhar a uma temperatura de 30°C, com uma rotação de 80 rpm e uma pressão de 250 kPa, de forma que as amostras eram reduzidas para um volume de aproximadamente 1mL.

3.7.4. Derivatização

Conforme aponta Ferreira (2008), os esteróides apresentam propriedades, tais como alta massa molecular e presença de grupos polares em suas moléculas, que dificultam a análise direta dos mesmos por cromatografia gasosa.

Esta fase consiste na modificação da estrutura do composto alvo em outras semelhantes, garantindo melhorias nas propriedades cromatográficas, podendo diminuir a polaridade, aumentar a volatilidade e melhorar a estabilidade da substância (SOUZA, 2011b; SCHUMMER et al., 2009 apud SOUZA, 2011b).

A reação utilizada para derivatizar o EE2 foi a de silanização, que consiste em substituir o hidrogênio da hidroxila (-OH) pelo grupo trimetil-silil (-Si(CH₃)₃) (SOUZA,

2011), e as condições de derivatização deste estudo foram as mesmas usadas por Sanson (2012).

Após a etapa de concentração das amostras, as mesmas foram submetidas à secagem em N₂. Permitindo que somente o solvente seja volatilizado e que a concentração do analito fosse preservada para posterior identificação. Em seguida, foi adicionado 25µL do reagente derivatizante, o bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA), para cada amostra e posteriormente colocadas em estufa por 30 minutos a 80°C. Após serem retiradas da estufa as amostras foram secas novamente em N₂ e adicionados 20µL do padrão interno (PI), 5α-colestano e avolumada a 1mL com n-hexano.

3.7.5. Condições de cromatográficas e de detecção

O equipamento cromatográfico utilizado empregou as condições de análise conforme apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições cromatográficas utilizadas para a determinação do analito EE2.

Parâmetro	Valor
Cromatógrafo a gás	
<i>Injetor</i>	
Temperatura	300 °C
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Tempo de <i>splitless</i>	1 min
Forno da coluna	
Coluna	SH-RTX-5SILMS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Rampa de temperatura	40°C (1 min), aumento para 200 °C a 10 °C.min ⁻¹ ; aumento para 260 °C a 15 °C.min ⁻¹ ; e aumento para 280 °C a 3 °C.min ⁻¹ (1 min)
<i>Fase Móvel</i>	
Gás de arraste	Hélio

Modo de controle da vazão	Velocidade linear
Pressão	73 kPa
Vazão Total	14 mL.min ⁻¹
Vazão da coluna	1 mL.min ⁻¹
Velocidade Linear	37,2 cm.s ⁻¹
Razão de divisão	10
Espectrômetro de massas	
Fonte de ionização	300 °C
Interface	300 °C
Tempo de corte do solvente	8 min

Fonte: Autor, 2020.

As análises foram realizadas no modo varredura (SCAN), que analisa todos os íons presentes na amostra de acordo com a razão massa/carga (m/z), resultando em um espectro de massas em ordem crescente de m/z (AMARAL, 2011). O tempo de análise foi de 21 minutos para cada amostra injetada. O composto foi identificado com auxílio da biblioteca disponível no próprio equipamento, a qual lista os compostos similares.

3.8. Validação da metodologia analítica

Para a validação do método analítico, utilizou-se os seguintes parâmetros de desempenho analítico: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

3.8.1. Linearidade

Uma solução de trabalho de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ foi preparada a partir da diluição das soluções concentradas dos analitos em um balão de 5 mL utilizando DCM como solvente.

A linearidade do método foi avaliada a partir de curvas analíticas. As equações da reta foram obtidas o composto, sendo que a área de analito foi normalizada através do

método de padronização interna. O 5 α -colestano foi o padrão interno do estradiol. O nível de concentração da curva do hormônio foi de 0,1; 1; 2,5; 5 e 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

3.8.2. Precisão e exatidão

A precisão e exatidão do método foram avaliadas pelos ensaios de recuperação, no qual foram efetuadas extrações líquido-líquido da fração orgânica em dois níveis de concentração para o hormônio (1 ppm e 10 ppm) em dias alternados. A recuperação do hormônio foi obtida através da Equação 4, em que foi efetuada uma comparação entre o padrão que foi adicionado antes do procedimento de extração, e a amostra em que o padrão (EE2) foi adicionado após a extração e concentração.

$$\%R = \frac{\frac{\text{Área do analito (adição antes da extração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}}{\frac{\text{Área do analito (adição depois da concentração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}} \times 100 \quad (4)$$

O método é considerado eficiente se apresentar recuperações entre 70 a 120% com coeficiente de variação menor que 20%. Porém, dependendo da complexidade da amostra, a recuperação pode ser de 50 a 120%, com coeficiente de variação de 15% (RIBANI et al., 2004).

3.8.3. Limites de detecção e quantificação

O limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD) para cada hormônio foram obtidos a partir do método baseado em parâmetros da curva analítica. O LD pode ser expresso pela Equação 5 (RIBANI et al., 2004).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (5)$$

Onde “s” é a estimativa do desvio padrão (“standard deviation”) do coeficiente linear da equação e “S” é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica.

Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) (a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação) e a inclinação da curva analítica (S), a partir da Equação 6 (RIBANI et al., 2004)

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (6)$$

3.9. Caracterização do Efluente

Para a caracterização do efluente, foram utilizados os métodos padronizados descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os parâmetros analisados bem como a identificação do método estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na caracterização do efluente e seus respectivos métodos de quantificação.

Parâmetro	Método
Condutividade	2510 (eletrométrico). Condutivímetro de bancada BEL engineering W12D
Turbidez	2130 B (nefelométrico). Medidor de turbidez de bancada Turbidity meter AQ3010
DQO	5220 D (colorimétrico a 600nm após refluxo fechado)
DBO ₅	5210 B (incubação de amostra à 20°C e leitura de oxigênio dissolvido no 1º e 5º dia)
COT e COD	5310 B (combustão em infravermelho pelo aparelho Shimadzu, modelo TOC 500 – Tóquio)
Absorbância à UV ₂₅₄	5910 B (leitura da absorbância a 254nm)
Sólidos Totais	2540 B

pH	Medidor de pH de bancada BEL engineering W3B
----	--

Fonte: Autor, 2020

3.10. Ensaios de Toxicidade

Para os bioensaios foi necessário se prevenir a respeito da presença do peróxido residual, uma vez que ele é um interferente negativo para os testes de toxicidade, por isso foi necessário realizar a remoção do mesmo nas amostras a serem testadas. A partir dos dados otimizados proveniente do estudo de degradação foi possível determinar os valores do peróxido de hidrogênio residual proveniente de cada tempo reacional, e assim foi realizado novos experimentos e específicos para gerarem amostras para os ensaios de toxicidade onde utilizaram-se somente a quantidade de peróxido que era degradada no tempo reacional específico, gerando um efluente livre de peróxido residual ao fim da reação.

Para comprovar a ausência do peróxido residual nestas amostras foi empregado um método analítico colorimétrico utilizando o metavanadato de amônia (descrito na seção 3.3.2).

3.10.1. Ensaios de Toxicidade com a *Ceriodaphnia silvestrii*

Os ensaios de toxicidade utilizando *C. silvestrii* foram realizados no Grupo de Estudos de Ecossistemas Ambientais (GEEA), localizado no NUPEG e procederam conforme as recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 13373, 2014).

A cultura dos organismos foi estabelecida em água reconstituída ASTM com dureza total de 40-48 mg CaCO₃ L⁻¹, pH entre 7,65 - 7,93, temperatura controlada de 25 ± 2 °C e fotoperíodo de 12 horas em presença de luz e de 12 horas em ausência de luz (12L:12E).

Para os testes de toxicidade aguda, foi preciso expor cinco neonatas com idade

inferior a 24 horas de idade, a diferentes concentrações de 6,25 – 12,5 – 25 – 50 e 100%, em quadruplicata (três réplicas e um controle), para uma série de diluições do efluente após o processo de tratamento via UV/H₂O₂ em água reconstituída ASTM. O experimento foi de 48 horas e realizado em recipientes atóxicos contendo 10mL da solução teste.

Os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições de temperatura (25 ± 2 °C) e fotoperíodo de 12L:12E, sem o fornecimento de alimentos aos organismos. No início e no final dos experimentos, foram analisados os parâmetros de pH, condutividade e oxigênio dissolvido nas soluções de teste. Os resultados no teste agudo permitiu calcular os valores médios da CE₅₀(48h) e seus respectivos intervalos de confiança (IC 95%). Ao final deste método, os dados foram comparados com o grupo controle através do método estatístico *Trimmed Spearman Kaber*, expressos em porcentagem de organismos imóveis.

O ensaio de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia silvestrii* também seguiu o procedimento metodológico de acordo com a norma padronizada (NBR 13373, 2014). Para a realização deste teste, preparou-se 10 réplicas para cada diluição e controle, com aproximadamente 15 mL da solução-teste em recipientes atóxicos. Adicionou um organismo-teste com idade entre 6 e 24 horas por réplica, e o mesmo foi alimentado de acordo com o estabelecido pela norma e mantidos sob temperatura de 25 ± 2 °C, fotoperíodo de 12L:12E e intensidade luminosa de 1000 lux. Importante destacar que a cada dois dias foram renovadas as soluções-teste.

De posse das informações sobre as concentrações previamente estabelecidas no teste de toxicidade aguda, preparou-se uma nova série de soluções-teste intermediárias, definidas em uma faixa com cinco diluições de 5 – 10 – 15 – 20 e 25%, além do controle. As variáveis de condutividade, pH e oxigênio dissolvido foram determinados tanto no início quanto no final do procedimento. O bioensaio foi mantido durante oito dias e observou-se a sobrevivência e reprodução dos organismos. Os resultados foram expressos em CENO₂, CEO e CE₅₀ reprodutivo.

3.10.2. Ensaio de Toxicidade empregando a *Lactuca sativa*

Os bioensaios com *L. sativa* foram adaptados da metodologia proposta por ASTM E 1963-02 (2003). Os testes foram realizados em placas de *Petri* e foram colocados

discos de papel filtro *Unifil* número 1 (5 cm de diâmetro) como meio de suporte a 15 sementes da espécie *L. Sativa* em cada placa. Em seguida, a área das placas foram umedecidas com cerca de 2 mL da solução teste, e atentando-se para não formação de bolsas de ar, o que promoveria a saturação do papel.

Após preparadas, as placas de *Petri* foram armazenadas em câmara germinativa (Incubadora tipo B.O.D., Cinelab®) à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período total de 120 horas, em ausência de luz. Durante esse período de germinação, foi necessária a verificação das placas para realizar regas adicionais em algumas delas para que o papel de filtro não secasse.

Para uma análise controle, foram utilizados a água ultra pura (controle negativo) ou solução de ácido bórico (controle positivo) em lugar da amostra.

Para cada amostra após o tratamento via UV/H₂O₂, foi testada a toxicidade em duplicata sem e com diluição na seguinte faixa de 3,12 – 6,24 – 12,5 – 25 – 50 – 75 – 100%, totalizando 210 sementes.

Os efeitos inibitórios em cada uma das sementes foram calculados medindo o comprimento das raízes comparando com os resultados com o controle negativo. O efeito da germinação foi avaliado pela porcentagem do índice de germinação (% IG), determinado pela Equação 7.

$$IG (\%) = \frac{G_a \times L_a}{G_c \times L_c} \times 100 \quad (7)$$

Onde,

G_a = Número de sementes que germinaram na amostra;

L_a = Comprimento do alongamento das raízes nas amostras (cm);

G_c = Número de sementes que germinaram no controle negativo;

L_c = Comprimento do alongamento das raízes no controle negativo (cm);

De posse dos resultados de IG e utilizando o *software Linear Interpolation Method fo Subletal* foi possível determinar a toxicidade aguda das amostras em termos de CE₅₀ (120h), em que tal parâmetro indica a concentração efetiva do agente tóxico que reduz

em 50% o IG das sementes após o período de 120 h de incubação.

4. Resultados e discussões

É importante destacar que este estudo faz uma parte de uma das etapas de um estudo maior de mestrado desenvolvido na mesma linha de pesquisa, portanto, outros aspectos foram desenvolvidos e analisados pelo aluno de mestrado, não constando suas etapas neste relatório, e sim apenas os resultados destinados para a pesquisa de iniciação científica.

4.1. Validação da metodologia analítica

4.1.1. Linearidade

Conforme descrito no item 3.8.1, os resultados da linearidade foram determinados a partir de uma curva analítica da amostra contendo diferentes níveis de concentração, e foi verificado uma boa linearidade na faixa de trabalho de 0,1 a 10 mg.mL⁻¹.

Os valores dos parâmetros obtidos por meio da equação da reta do analito (17 α -etinilestradiol), bem como seu coeficiente de correlação linear são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetro da curva de calibração do 17 α -etinilestradiol.

	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R² (Coeficiente de correlação)
Curva 1	1,329952296	-0,033608481	0,991049983
Curva 2	1,333044431	-0,062592078	0,990841836
Curva 3	1,323403126	-0,047232148	0,987726529

Fonte: Autor, 2020.

O critério mínimo aceitável para o coeficiente de correlação linear informados por órgãos nacionais como a AVVISA (2017) e o INMETRO (2003), deve ser acima de 0,99 e 0,90, respectivamente. Como visto na Tabela 4, tais valores fornecem uma resposta dentro

da faixa apresentada.

4.1.2. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção, tanto do LD quanto para o LQ do hormônio, foram estimados mediante a relação do desvio-padrão da resposta (do coeficiente linear da equação) e a inclinação da curva analítica (coeficiente angular), usando as equações 4 e 5 (RIBANI et al., 2004). Os valores de LD e LQ obtidos para o analito (17 α -etinilestradiol) em questão, foram de 0,036 e 0,110 mg.L⁻¹, respectivamente.

4.1.3. Precisão e exatidão

A precisão e exatidão foram avaliados pelos ensaios de recuperação, obtidos através da Equação 4 conforme descrito na seção 3.8.2. Os resultados das recuperações do hormônio para os ensaios relativos a adição de 1 e 10 ppm são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de recuperação e coeficiente de correlação do analito.

Concentração (ppm)	% Recuperação	Desvio padrão	% Média	Coeficiente de variação
1	80,68	8,77	70,87	12,38
	68,16			
	63,77			
10	96,71	4,95	100,59	4,92
	106,17			
	98,90			

Fonte: Autor, 2020.

O procedimento para análise se mostra eficiente, na medida em que, segundo Ribani

et al. (2004) a recuperação pode variar entre 70 e 120% com coeficiente de variação menor que 20%.

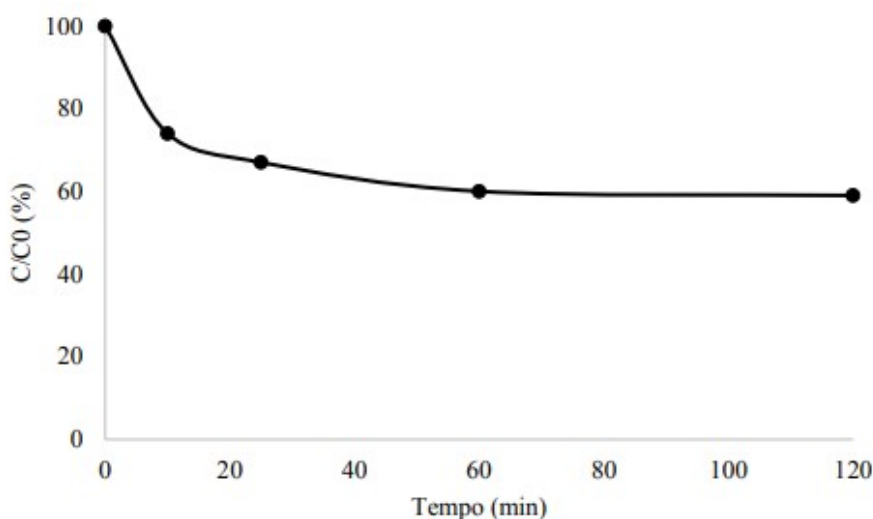
4.2. Aplicação dos processos em separado para remoção do 17 α -etinilestradiol no efluente

É importante mencionar que, devido a dificuldade de identificar esse micropoluinte nas amostras do efluente provenientes da ETE, foi preciso adicionar a esta matriz aquosa uma quantidade do poluente alvo 17 α -etinilestradiol de forma a se obter uma concentração final de 1 ppm nas amostras de estudo. O resultado obtido não prova a ausência desse contaminante no efluente, e sim que o mesmo está abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado neste estudo.

4.2.1. Ensaio via radiação ultravioleta (fotólise)

O resultado da degradação do micropoluinte via fotólise, em função do tempo de ensaio é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Eficiência de remoção para o EE2 ao longo do processo de fotólise. Fluxo fotônico de 1,15 J.s.



Fonte: Autor, 2020.

Mazellier et al. (2008) apontam que a eficiência da fotólise dos estrogênios ocorre devido a absorção da luz da estrutura fenólica que o compõe ser fotossensível. Na Figura 3 é apresentado um decaimento considerável da concentração do EE2 ao longo do tempo de tratamento.

O processo via radiação ultravioleta, através de análises quantitativas foi capaz de remover 41% do estrógeno analisado após 120 minutos de reação e, houve uma energia acumulada por unidade de volume de 5,52 kJ.L⁻¹.

Um parâmetro que merece destaque neste estudo é o pH, que manteve-se em uma faixa neutra (pH = 7,2) em todos os experimentos realizados, representando as condições naturais do efluente coletado. Estudos apontam que, o efeito do pH na degradação de estrogênios por radiação UV, apresentam melhores desempenho ocorrendo em torno de pH 7 (MARTINEZ et al., 2015; LIU et al. 2017).

É importante mencionar que, neste experimento, não foi possível observar a formação dos subprodutos de degradação do EE2, uma vez que, em nenhum tempo de eluição foram identificados picos cromatográficos secundários. Tal resultado pode ser explicado pela metodologia da fase ELL, a qual não foi possível reter outros compostos que não o analito alvo.

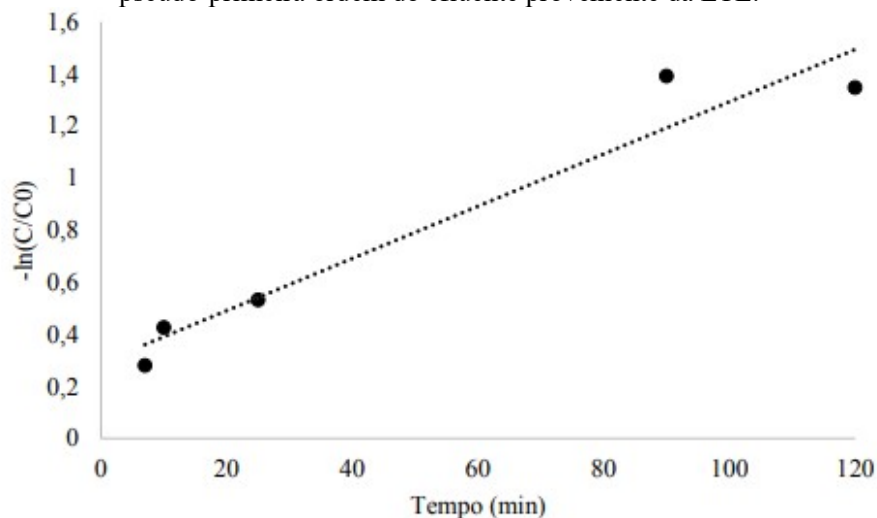
- *Estudo cinético*

Os parâmetros cinéticos foram obtidos de forma a avaliar a velocidade dos processos de tratamento empregado, foi aplicado o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, regido pela Equação 8.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \times t \quad (8)$$

Através deste modelo cinético, foi possível verificar um adequado ajuste dos dados de degradação, como observado na Figura 4. Os parâmetros cinéticos determinados foram: constante cinética de pseudo-primeira ordem (k), coeficiente de correlação linear (R²) e taxa de reação inicial (r₀) apresentados na Tabela 6.

Figura 4 - Ajuste cinético dos dados de degradação fotolítica (UV-C) em função do modelo de pseudo-primeira ordem do efluente proveniente da ETE.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos proveniente do ajuste de pseudo-primeira ordem com os dados da degradação do EE2 na reação UV-C

Hormônio	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem		
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$r_0 \text{ (mg.min}^{-1}\text{.L}^{-1}\text{)}$	R^2
EE2	0,010	0,007	0,9392

Fonte: Autor, 2020.

Conforme apresentado na Figura 3, a concentração do micropoluentes diminuiu exponencialmente ao longo dos primeiros 20 minutos de radiação, atingindo logo após uma região de platô. Os dados de degradação obtidos desse processo se ajustou adequadamente a cinética de pseudo-primeira ordem.

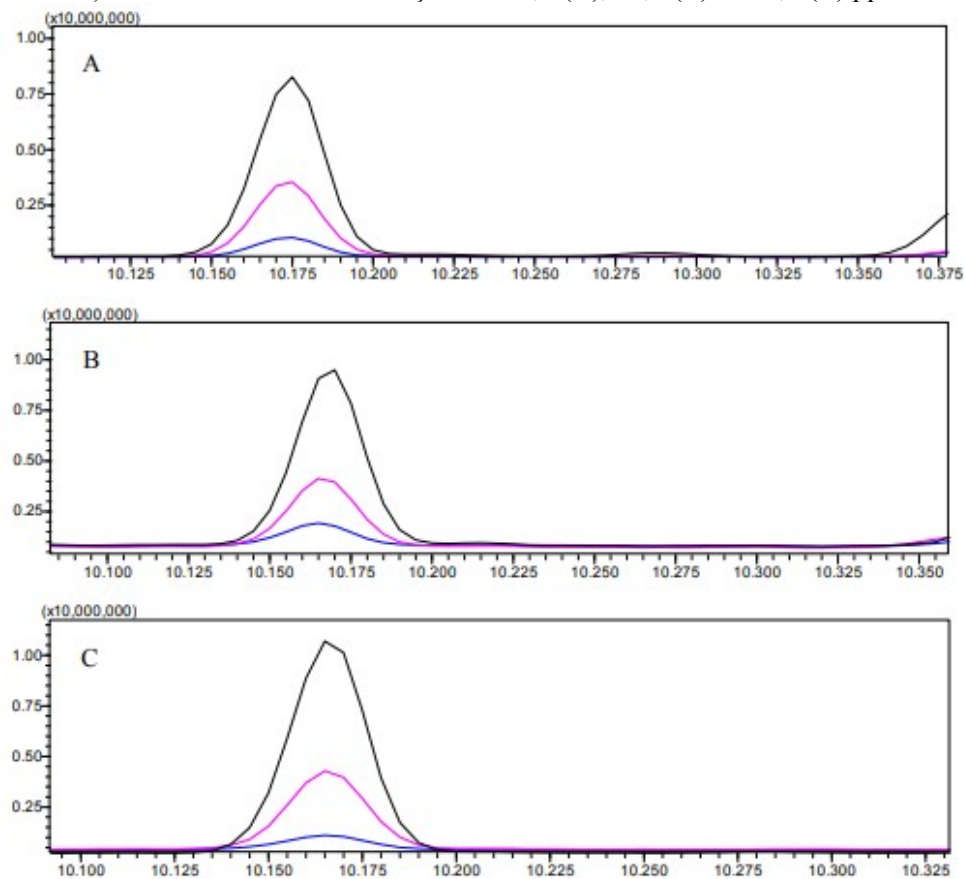
4.2.2. Ensaio via peroxidação química

Durante a realização da primeira fase da pesquisa, foi empregada uma matriz aquosa mais simples (água destilada) para estudar o efeito da degradação do hormônio alvo pela peroxidação (etapa realizada pela aluna e mestrado). O resultado revelou que o hormônio não sofria influência significativa de degradação pelo oxidante peróxido de hidrogênio ao longo do tempo de exposição. Portanto, tal resultado influenciou a não realização de novos estudos de degradação química utilizando somente o peróxido de hidrogênio para degradar o composto alvo nesta matriz aquosa mais complexa (esgoto sanitário), sugerindo a necessidade de um tratamento mais complexo, como a combinação do peróxido de hidrogênio com a radiação UV-C.

4.3. Avaliação da degradação do EE2 no efluente proveniente de uma ETE por peroxidação assistida por radiação ultravioleta

Inicialmente, as concentrações de peroxidação foram definidas em função da razão molar DQO:H₂O₂, conforme previsto na seção 3.4. Assim, após determinação do parâmetro DQO da amostra do efluente os experimentos de degradação foram realizados utilizando a irradiação por 120 minutos, em três diferentes concentrações iniciais de peróxido (42,5; 84,9 e 127,4 ppm). A Figura 5, apresenta as sobreposições dos picos cromatográficos das amostras do poluente alvo 17 α -etinilestradiol ao longo do tempo reacional para cada concentração inicial de peróxido usada.

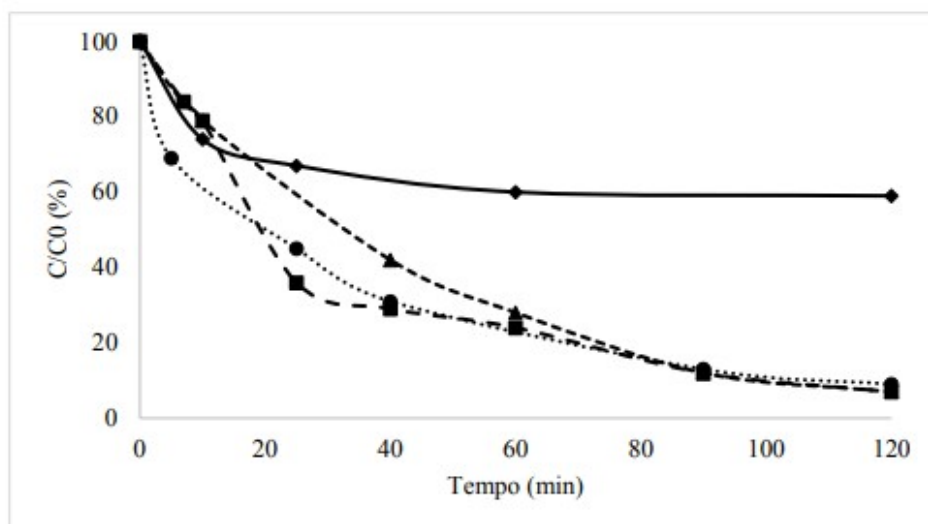
Figura 5 - Sobreposição dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos às soluções de 42,5 (A), 84,9 (B) e 127,4 (C) ppm de H_2O_2 .



Fonte: Autor, 2020.

A Figura 6 a seguir apresenta as curvas de degradação do hormônio EE2 tanto para o tratamento da fotólise quanto o combinado ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), a fim de comparar os resultados.

Figura 6 - Perfis de eficiência de degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol via fotólise e UV/H₂O₂. Legenda: Fotólise (♦); UV/H₂O₂ em 42,5 ppm (▲), 84,9 ppm (●), 127,4 ppm (■); Fluxo fotônico de 1,15 J.s⁻¹.



Fonte: Autor, 2020.

A combinação da radiação ultravioleta com a peroxidação mostrou-se bem mais eficiente no quesito degradação do micropoluentes. O tratamento oxidativo por meio do radical hidroxila OH, promoveu uma maior oxidação do composto alvo ainda que houvesse uma maior presença de outros compostos oriundos da matriz do efluente.

Foi possível observar que utilizando as três concentrações de peróxido em estudo, o processo UV/H₂O₂ foi capaz de remover quase que 100% do hormônio EE2 após 120 minutos de reação e com uma energia acumulada por unidade de volume de 5,52kJ.L⁻¹. A quase totalidade de remoção do EE2 presente em matrizes aquosas reais também foi obtida no estudo de Perondi (2019), confirmando a eficiência do processo UV/H₂O₂ na oxidação do EE2 em diferentes meios aquosos

Em relação à velocidade de degradação, observou-se que ao final da reação (aos 120 minutos), as três concentrações estudadas tenderam a igualar-se, sugerindo que a faixa de concentração adotada não obteve um ganho no quesito velocidade de degradação.

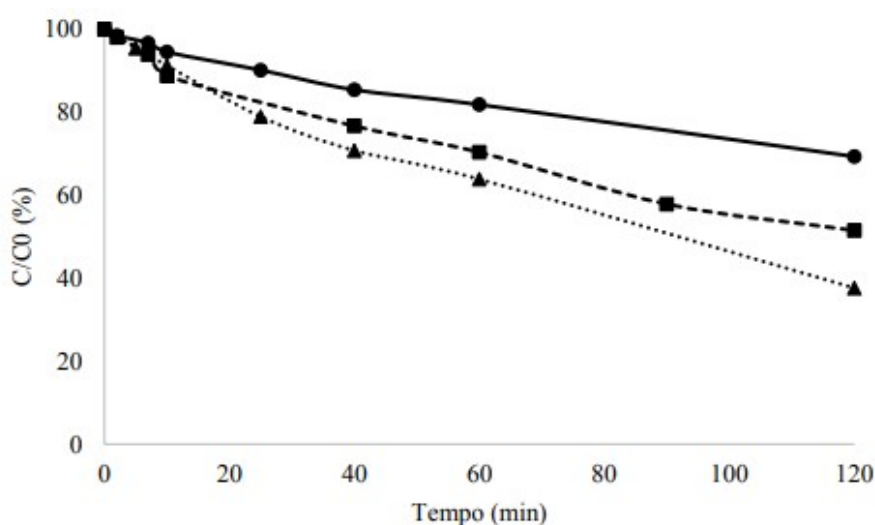
Ao elevar a concentração de peróxido de hidrogênio neste tipo de reação, há uma tendência de elevar a geração de radicais hidroxila, que são os principais responsáveis pelo efeito de oxidação do meio, no entanto, quantidades em excesso de H₂O₂ podem provocar

reações competitivas com os radicais, ocasionando uma diminuição na eficiência do tratamento.

- *Peróxido residual*

A Figura 7 apresenta, em porcentagem, os perfis de consumo de H_2O_2 obtidos para as reações de UV/ H_2O_2 estudadas.

Figura 7 - Curva de consumo de peróxido para as reações de UV/ H_2O_2 . Concentrações de partida de 42,5 (●), 84,9 (▲) e 127,4 (■) ppm de peróxido. Condição de radiação UV-C: Fluxo fotônico de $1,15 J.s^{-1}$.



Fonte: Autor, 2020.

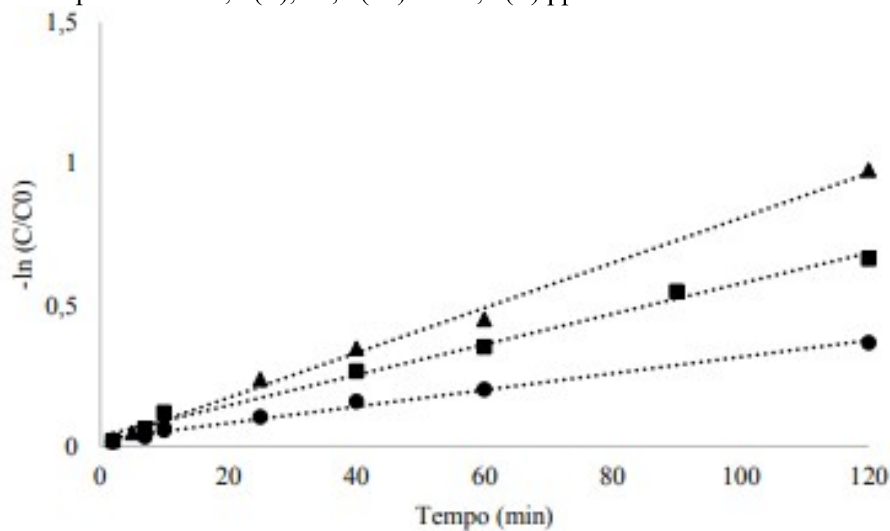
De acordo com a Figura 7, após 120 minutos de experimento, foi identificada uma redução de 31, 64 e 49% da concentração inicial de peróxido utilizando concentrações de partida de 42,5; 84,9; e 127,4 ppm de H_2O_2 , respectivamente, utilizando uma energia acumulada por unidade de volume $5,52 kJ.L^{-1}$.

- *Estudo cinético*

As Figuras 8 e 9 apresentam a linearização dos dados de consumo de peróxido e de degradação do contaminante, respectivamente, ajustado ao modelo cinético de pseudo-

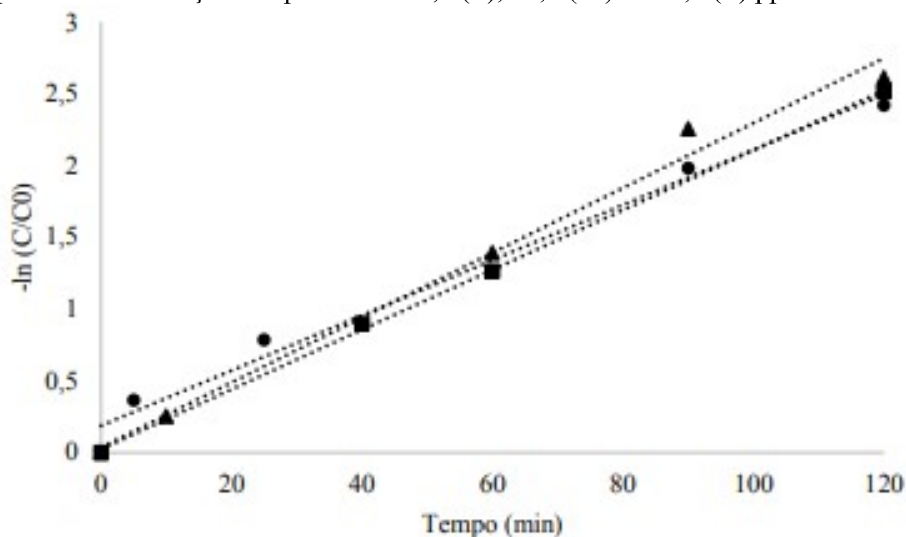
primeira ordem. Foi observado que o valor do coeficiente de correlação linear de uma forma geral esteve acima de 0,99, sugerindo que o ajuste ao modelo foi adequado para ambos os dados. Assim, foi determinado os parâmetros cinéticos das curvas de consumo de peróxido e degradação do hormônio, os quais encontram-se na Tabela 7.

Figura 8 - Linearização dos dados de consumo de H_2O_2 oriundos do processo de UV/ H_2O_2 para as concentrações de partida de 42,5 (●), 84,9 (▲) e 127,4 (■) ppm.



Fonte: Autor, 2020

Figura 9 - Linearização dos dados de degradação do hormônio EE2 oriundos do processo de UV/ H_2O_2 para as concentrações de partida de 42,5 (●), 84,9 (▲) e 127,4 (■) ppm



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos dos dados de consumo de peróxido e de degradação do EE2 no processo de UV/H₂O₂

Sistema	[H ₂ O ₂] ₀ (ppm)	Consumo H ₂ O ₂			Degradação do 17 α -etinnilestradiol		
		k	r ₀	R ²	k	r ₀	R ²
		[min ⁻¹]	[mg.min ⁻¹ .L ⁻¹]		[min ⁻¹]	[mg.min ⁻¹ .L ⁻¹]	
UV/H ₂ O ₂	42,5	0,0029	0,1108	0,9918	0,0226	0,0122	0,9900
	84,9	0,0080	0,5711	0,9958	0,0192	0,0070	0,9852
	127,4	0,0054	0,5933	0,9916	0,0208	0,0051	0,9992

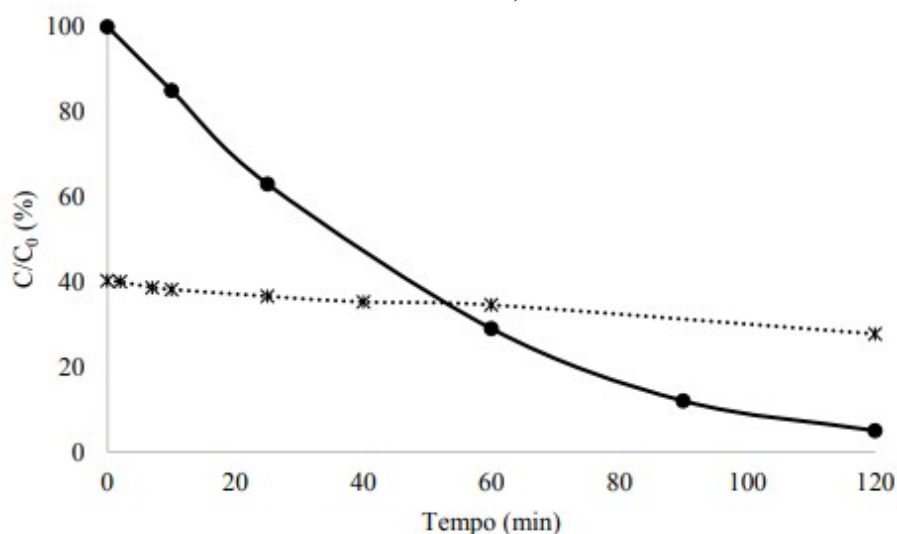
Fonte: Autor, 2020.

Através da Tabela 7, nota-se que com a concentração de peróxido de hidrogênio de partida igual a 42,5 mg.L⁻¹, obteve-se a melhor performance para a degradação do contaminante alvo, com uma r₀ de 0,0122 mg.min⁻¹.L⁻¹ e K de 0,0226 min⁻¹. Ainda foi observado uma queda na velocidade de degradação com o aumento das concentrações iniciais de peróxido (r₀(42,5) > r₀(84,9) > r₀(127,4)).

4.4. Otimização da contribuição da aplicação do tratamento UV/H₂O₂ na degradação do 17 α -etinilestradiol

Conforme previsto na secção anterior, a melhor performance de degradação ocorreu para a concentração inicial de peróxido de 42,5 mg.L⁻¹ e 120 minutos de reação, assim, foi realizado um novo experimento de degradação sob estas condições de trabalho. A Figura 10 mostra o resultado obtido desse experimento otimizado, bem como o consumo de peróxido ao longo do processo.

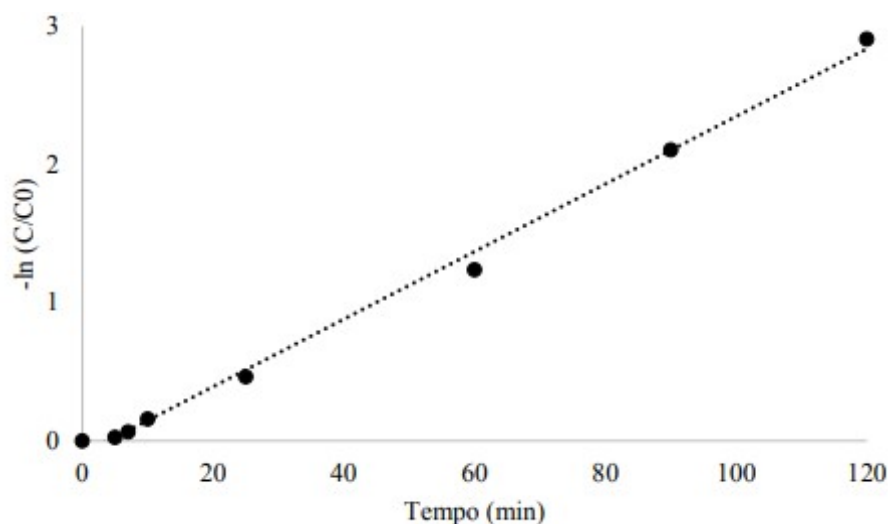
Figura 10 - Perfil de degradação do hormônio EE2 e consumo de peróxido via processo de peroxidação assistida pela radiação ultravioleta. Legenda: UV/H₂O₂ (●); Consumo de peróxido (*). Fluxo fotônico de 1,15 J.s⁻¹



Fonte: Autor, 2020.

Observa-se que foi obtida uma remoção de 95% do hormônio, e um consumo de 30% do peróxido, após 2 horas de irradiação e uma concentração residual de 27,7 mg.L⁻¹. O perfil de cinético da degradação do hormônio está apresentando na Figura 11, a qual a concentração diminui exponencialmente com o tempo, sugerindo um bom ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Assim como, os parâmetros cinéticos foram agrupados na Tabela 8.

Figura 11 - Linearização dos dados de degradação do hormônio EE2 oriundos do processo de UV/H₂O₂ com [H₂O₂]₀ de 42,5 ppm



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos proveniente do ajuste de pseudo-primeira ordem dos dados da degradação do EE2 via processo UV/H₂O₂.

Hormônio	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem		
	k (min ⁻¹)	r ₀ (mg.min ⁻¹ .L ⁻¹)	R ²
EE2	0,0248	0,0108	0,9971

Fonte: Autor, 2020.

Conforme as Tabelas 7 e 8, nota-se uma pequena diferença entre os valores, demonstrando que mesmo estando associados as mesmas condições de trabalho, os resultados são provenientes de experimentos distintos, o que explica a proximidade dos valores.

A fim de potencializar a aplicação do processo de tratamento via UV/H₂O₂, foi realizado testes de remoção do material orgânico presente no efluente da ETE, com base nas medidas de COT e DQO.

Observou-se que após 120 minutos de tratamento, houve uma redução de 16% do parâmetro DQO. Para fins de comparação, o estudo de Subtil et al. (2009) encontrou-se uma remoção que atingiu valores acima de 50% em efluente provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. A diferença dos resultados pode ser explicada pela potência das lâmpas UV, concentração inicial de peróxido, tempo reacional

e tipo de amostra tratada.

Na Tabela 9 são apresentados os dados da caracterização do efluente em seu estado natural e tratado via processo UV/H₂O₂.

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos do efluente da ETE.

Parâmetros	Efluente bruto	Efluente tratado via UV/H ₂ O ₂
pH	7,2	6,6
ST (mg.L ⁻¹)	300,0	76,0
Turbidez (NTU)	4,0	2,5
Absorbância à UV ₂₅₄	0,37	0,32
Condutividade (μ.S.cm ⁻¹)	382,0	428,0
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	150,0	30,0
COT (mg.L ⁻¹)	81,1	83,3
DQO (mg.L ⁻¹)	58,9	49,5

Fonte: Autor, 2020.

Observou-se uma diminuição do pH e um aumento dos sólidos totais do meio durante o processo. Hassemer et al.(2012) aponta que essa queda do pH foi devida à produção de ânions de ácidos orgânicos e inorgânicos ao longo do processo de fotodegradação. Em relação aos sólidos totais, houve uma remoção em torno de 74,6% após duas horas de tratamento. Ainda em Hassemer et al. (2012), para fins de comparação, em seu estudo obteve-se uma remoção de ST em torno de 90%.

Houve uma remoção nominal de 1,5 NTU do parâmetro da turbidez, correspondendo a uma redução de 37,5% no valor do parâmetro. Assim observado em outros estudos como o de Subtil et al. (2009) que obteve uma remoção em torno de 40%, utilizando o processo UV/H₂O₂. Quanto ao parâmetro absorbância em 254 nm, houve uma redução de 14% no tratamento, mostrando que o mesmo oxidou a matéria orgânica aromática. Uma redução do parâmetro UV₂₅₄ é uma indicação de que ligações de carbono estão sendo clivadas, produzindo compostos mais simples de menor massa molar.

Comumente visto nos trabalhos de Souza et al. (2012) que verificaram uma redução de 30,5 e 47,5% no tratamento utilizando o mesmo processo deste estudo e para as razões molares C:H₂O₂ de 1:1 e 1:2, respectivamente, no tratamento de um efluente de refinaria.

Como observado, houve um aumento de condutividade do meio que pode ser explicado pelo aumento médio das moléculas orgânicas dissolvidas ou carregadas eletricamente, em consequência da fotólise (MARMITT et al., 2010). Além disso, pôde-se determinar uma redução da biodegradabilidade (DBO/DQO) do efluente. Uma vez que não houve alteração significativa da COT no efluente tratado, a diminuição da DQO (em 16%) não pode ser associada à mineralização da amostra.

4.5. Estudo da Toxicidade

De forma a complementar as análises, foram realizados bioensaios para verificar a toxicidade dos compostos de efluente secundário após o tratamento via UV/H₂O₂ empregando as mesmas condições do estudo otimizado determinado anteriormente, ou seja, concentração inicial de peróxido de hidrogênio = 42,5 mg.L⁻¹, concentração inicial do analito = 1 mg.L⁻¹, e fluxo de energia de 1,15 J.s⁻¹.

- Bioensaios com *Ceriodaphnia silvestrii*

Foram realizados testes com o zooplâncton *Ceriodaphnia silvestrii* com intuito de verificar a toxicidade aguda e crônica da amostra do efluente real após o processo de degradação. Os testes de sensibilidade de *C. silvestrii* ao cloreto de sódio, durante o período dos ensaios, resultaram em uma CE50 (48h) de 1,07 g.L⁻¹, demonstrando estar dentro da faixa da carta controle, estabelecida entre 0,583 e 1,57 g.L⁻¹.

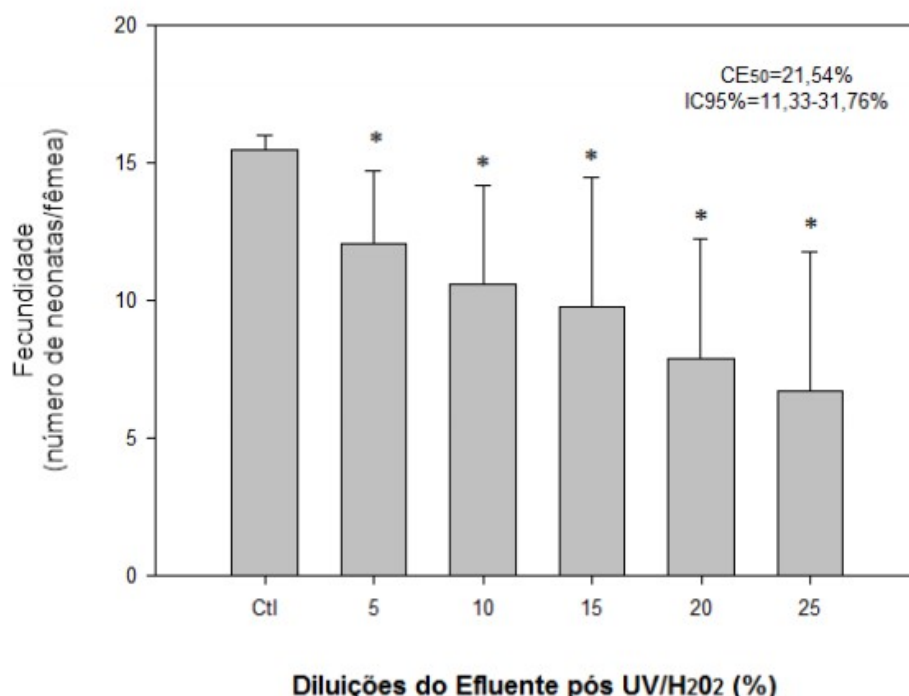
O valor médio obtido para o parâmetro CE50 (48h) para *C. silvestrii* expostas ao efluente pós UV/H₂O₂ avaliado neste estudo foi 53,97%, com um intervalo de confiança de 95% (45,32% - 64,26%). Nos experimentos foi possível verificar uma evidente relação doseresposta, uma vez que ao se aumentar as concentrações do efluente tratado, aumentava-se a porcentagem de organismos imóveis.

Foi observada uma imobilidade de 5% dos organismos no tratamento controle, após

48 horas de exposição, e todos os parâmetros medidos estiveram dentro dos níveis aceitáveis, oxigênio dissolvido acima de 5,98 mg.L⁻¹; faixa de pH de 7,82 a 7,86; condutividade de 118,1 a 387 µS.cm⁻¹ e temperatura de 25 ± 2 °C (NBR 13373, 2017).

Nos testes de toxicidade crônica (Figura 12), os valores obtidos para a CEO e CE50 (8 dias) foram, respectivamente, 5,0 e 21,5%. Este último esteve pouco mais de 2 vezes abaixo da concentração registrada nos testes de toxicidade aguda de 48 horas (53,97%). Conforme observado na Figura 12 para todas as concentrações obteve-se um efeito observado, dessa forma para este estudo não temos uma CENO (Concentração do efeito não observado).

Figura 12 - Respostas à reprodução da *C. silvestrii* expostas por 8 dias ao efluente tratado via UV/H₂O₂



Fonte: Autor, 2020.

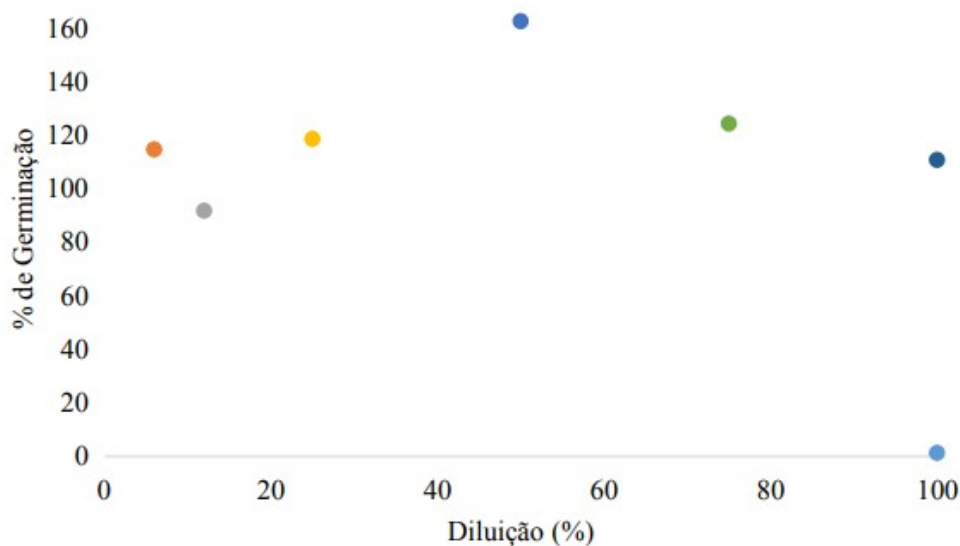
Os parâmetros medidos no teste crônico estão de acordo com os níveis aceitáveis: faixa de pH de 7,79 a 8,22; oxigênio dissolvido acima de 5,84 mg.L⁻¹; condutividade de 146,3 a 229 µS.cm⁻¹; e temperatura de 25 ± 2 °C. Ao final do teste foi observada para os organismos expostos uma letatidade de 20% no controle, e nas diferentes concentrações

estudadas, em 10, 15 e 20% de diluição, houve morte de 10, 20 e 10%, respectivamente, de organismos. Por fim, o número médio de neonatos produzidos por fêmea no controle foi igual a 15.

- Bioensaios com as Sementes de *Lactuca sativa*

A Figura 13 apresenta os resultados da germinação das sementes de *L. Sativa* após 5 dias de exposição em diferentes concentrações de diluição do efluente bruto e tratado via UV/H₂O₂.

Figura 13 - Germinação relativa em função da diluição do efluente tratado e bruto sem diluição.
Legenda: 6,25 (●), 12,5 (●), 25 (●), 50 (●), 75 (●) e 100% (●) do efluente tratado e 100% (●).



Fonte: Autor, 2020.

Atráves da Figura 13 observa-se que a exposição das sementes nas diferentes diluições não revelou efeitos significativos sobre a porcentagem germinação das sementes, após o tratamento aplicado. Dessa forma, não foi possível calcular o valor do CE₅₀. A Tabela 10 apresenta os dados relativos a faixa do alongamento radicular (limite inferior e superior) e índice de germinação (%) obtidos para a semente *L. Sativa* após 5 dias de exposição à amostra.

Tabela 10 - Resultado do teste de toxicidade para a semente *L. sativa*.

Amostras	Nº de sementes germinadas	Faixa do alongamento radicular (cm)	Média do alongamento radicular	Índice de Germinação (%)
Água	30	2,2 – 0,3	1,09	-
Tratado	6,25 %	14	2,4 – 0,8	114,62
	12,5 %	28	1,7 – 0,2	91,70
	25,0 %	30	2,2 – 0,3	118,55
	50,0 %	29	3,1 – 0,2	162,63
	75,0 %	29	2,5 – 0,6	124,29
	100,0 %	28	3,0 – 0,1	110,69
Bruto	100%	1	0,20	1,31

Fonte: Autor, 2020.

Ao analisar a Tabela 10, observa-se um aumento do índice de germinação das sementes quando postas em contato com as soluções tratadas, implicando dizer que o tratamento aplicado causou uma mudança na amostra promovendo um estímulo à germinação.

Uma vez avaliada a germinação, observou-se o crescimento radicular nas amostras tratadas, em que houve uma inibição negativa em quase todas as diluições testadas (exceto para a diluição de 12,5% e 100% bruto), quando comparado com o controle negativo.

5. Conclusões

Sendo os desreguladores endócrinos substâncias que interferem no funcionamento natural do meio ambiente e da saúde pública, torna-se necessário seu monitoramento e metodologias para remoção destes compostos em meios aquosos.

Assim, diante dos resultados alcançados na degradação do micropoluentes alvo (17 α -etinilestradiol), a combinação da radiação UV com o peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), foi o processo mais eficiente para o tratamento do efluente proveniente de uma ETE. Das três concentrações de peróxido utilizada nesse processo, a total degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol foi observada com maior eficiência utilizando [H₂O₂] = 42,5 mg.L⁻¹ após

120 minutos de irradiação.

Ao analisar os tratamentos via a radiação UV-C_{254nm} e peroxidação, de forma isolada, constatou-se uma baixa eficiência ou insignificativo efeito para a degradação do hormônio em estudo.

Ao observar o parâmetro cinético, no geral, todos os processos avaliados tiveram um bom ajuste para a cinética de primeira-ordem, em que a concentração dos compostos diminuiu exponencialmente ao longo do tempo. Notou-se também que em relação tratamentos estudados, as constantes cinéticas do hormônio seguiram a ordem $k_{UV/H_2O_2} > k_{UV}$.

Diante da importância de se conhecer os efeitos causados pela transformação do EE2 ao ser submetido ao processo fotoquímico, testes de toxicidade envolvendo duas metodologias distintas foram realizados para medir a potencialidade toxica ao devolver esse efluente tratado via UV/H₂O₂ ao meio ambiente. Desses dois testes avaliados, somente o que utiliza a espécie *C. silvestrii* foi mais sensível para detectar o efeito tóxico da matriz do efluente. Tanto no ensaio agudo quanto no crônico, o valor de CE₅₀ calculado foi de 53,97% e 21,5%, respectivamente. Mostrando a probabilidade da ocorrência do efeito no ecossistema aquático no primeiro teste e, a ocorrência de efeitos sobre a reprodução de *C. silvestrii* no segundo.

No geral, o presente trabalho concluiu que o processo de peroxidação assistida pela radiação ultravioleta (UV/H₂O₂), aplicado em batelada, na condição estudada, conseguiu atingir os objetivos para tratar a amostra de efluente utilizada.

6. Perspectivas de futuros trabalhos

Como trabalhos futuros, sugerem-se estudos adicionais, visando a melhoria na metodologia de identificação por cromatografia dos subprodutos de degradação, uma vez que o método utilizado neste presente estudo não conseguiu identificar nenhum outro composto diferente do hormônio alvo. Outra sugestão é a aplicação de outros processos oxidativos avançados, como o Fenton ou Foto-Fenton, a fim de realizar comparações de tratamento alternativo. Como última sugestão para trabalhos futuros, destaca-se o uso de outros testes de toxicidade mais sensíveis e que utilizem outros níveis tróficos a fim de

confirmar os resultados de toxicidade encontrados neste estudo.

7. Referências bibliográficas

AMARAL, P. O; OLIVEIRA, J. P. R.; BUSTILHOS, J. O. V. Diferentes técnicas de varredura de íons no espectrômetro de Massas aplicadas à análise de organoclorados via gc/ms. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2011, Belo Horizonte. **Proceedings**.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 18, n. 3, p. 187 – 204, 2013.

AZIZI, E.; GHAYEBZADEH, M.; DARGAHI, A.; HEMATI, L.; BEIKMOHAMMADI, M.; SHARAFI, K. Determination of Effective Parameters on Removal of Organic Materials from Pharmaceutical Industry Wastewater by Advanced Oxidation Process (UV/H₂O₂). **Archives Hygiene Sciences.** v. 5, n.2, p. 69 – 74, 2016.

BARBOZA, L. S. Control borroso para la valoración del impacto ambiental generado por contaminantes emergentes en aguas residuales hospitalarias. **Gestión y Ambiente**, v. 18, n. 1, 2015.

BECKER, J. F. O. **Avaliação do tratamento de soluções sintéticas contendo o fármaco metronidazol com processos avançados de oxidação**. 2010. Dissertação (Título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BILA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BRITO-PELEGRINI, N. N.; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; SANTOS, E. M.; SILVA, N. B. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**. v. 6, n. 3, p. 219-228, 2010.

CASALI-PEREIRA, M. P., DAAM, M. A., RESENDE, J. C. DE, VASCONCELOS, A. M., ESPÍNDOLA, E. L. G., & BOTTA, C. M. R. Toxicity of Vertimec® 18 EC (active ingredient abamectin) to the neotropical cladoceran *Ceriodaphnia silvestrii*. **Chemosphere**. v.139, p. 558– 564, 2018.

CUNHA, D. L.; SILVA, S. M. C.; BILA, D. M.; OLIVEIRA, J. L. M.; SARCINELLI, P. N.; LARENTIS, A. L. Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cad. Saúde Pública**, 2016.

DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, R. K. A.; SIMOES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical**

Engineering Journal, v. 158, p. 143-147, 2010.

DUTKA, B. J. Methods microbiological for toxicological analysis of water, wastewater and sediments. National Water Research Institute, Burlington, Ontario, Canadá, p.127, 1989.

FAGNANI, E.; GUADAGNINI, A.; SILVA, G. A.; GUIMARÃES, J. R. Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (POA). **HOLOS Envirommrnt**, v. 13, n. 1, p. 85 – 97, 2013.

FERREIRA, Milena Guedes Maniero. **Remoção da Atividade Estrogênica de 17β-Estradiol e de 17α-Etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERREIRA, J. C. R. **Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado**. 2011. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; PETROVIC, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. "Multiresidue trace analysis of pharmaceuticals, their human metabolites and transformation products by fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry". **Talanta**,158: 330–341, 2016.

GARCÍA- SANTIAGO, X.; FRANCO-URÍA, A.; OMIL, F.; LEMAN, J. M. Risk assessment of persistent pharmaceuticals in biosolids: Dealingwith uncertainty. **Journal or Hazardous Materials**, v. 302, p. 72-81, 2016.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, p. 553-597, 2004.

HASSEMER, M. E. N.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R. Processo UV/H₂O₂ como póstratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

HASSEMER, M. E. N., **Oxidação Fotoquímica- UV/H₂O₂- para a degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLLUCI J.; JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal or Hazardous Materials**, p. 33-50, 2002.

INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008, Revisão 04, Julho de 2010.

LÁ FARRÉ, M.; PÉREZ S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, p. 991-1007, 2008

MANSANO, A. S., MOREIRA, R. A., DORNFELD, H. C., DINIZ, L. G. R., VIEIRA, E. M., DAAM, M. A. SELEGHIM, M. H. R. Acute and chronic toxicity of diuron and carbofuran to the neotropical cladoceran *Ceriodaphnia silvestrii*. **Environmental Science and Pollution Research**. v.25, n.14, p. 13335–13346, 2016.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, vol. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MARTINEZ, M. S.; QUEIROZ, S. C. DO N.; PIRES, J. Degradação fotooxidativa de 17 β - estradiol presente em efluente sintético de indústria de medicamentos hormonais veterinários por processo UV/ H₂O₂. **Revista eletrônica de Engenharia Civil**, Vol. 10, n. 2, p. 01-10, 2015.

MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; DE LAAT, J. Photodegradation of the steroid hormones 17 β estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1216–1223, 2008.

MOREIRA, R. A., MANSANO, A. DA S., SILVA, L. C. DA, & ROCHA, O. A comparative study of the acute toxicity of the herbicide atrazine to cladocerans *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia silvestrii* and *Macrothrix flabelligera*. **Acta Limnologica Brasiliensia**. v. 26, n. 1, p. 1–8, 2014.

NICOLE, I.; DE LAAT, J.; DORE, M.; DUGUET, J. P.; BONNEL, C. Use of UV radiation in water treatment: Measurements of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. **Water Res.** v. 24, p. 157-168, 1990.

NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; QUINONES, F. R. E.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **ENGEVISTA**. v. 14, n. 2. p. 127-134, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

REIS, R. W. R. F.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C. de.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771 – 780, 2004.

RODGERS-GRAY, T.P. JOBLING, S. MORRIS, S. KELLY, C. KIRBY, S. JANBAKHSH, A. HARRIES, J.E., WALDOCK, M.J., SUMPTER, J.P. AND TYLER, C.R. Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environ Sci Technol*, v. 34, p. 1521-1528, 2000.

SANSON, A. L. **Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por CG-EM e Quimiometria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

SILVA, C. G. A; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, 2011.

SILVA, L. L. S.; SALES, J. C. S.; CAMPOS, J. C.; BILA, D. M.; FONSECA, F. V. Advanced oxidative processes and membrane separation for micropollutant removal from biotreated domestic wastewater. **Eviron Sci Pollut Res**, p. 6329 – 6338, 2016.

SODRÉ, F. S. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: Uma questão de saúde pública. **Artigos temáticos do AQUA**. V.1, p. 1-8, 2012.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011a.

SOUZA, B. M.; CERQUEIRA, A. C.; DEZOTTI, M. Avaliação de processos oxidativos avançados combinado com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. **Petro & Química**, v. 341, p. 34-38, 2012.

SOUZA, N. C. de. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011b.

SOUZA, R. C.; SILVA, T. L.; SANTOS, A. Z.; TAVARES, C. R. G. Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar por processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂. **Eng Sanit Ambiental**, v. 24, n. 3, p. 601-611, 2019.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema

UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambi-Agua**, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

TAMBANI, P. C. **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. (2004). **Processos Oxidativos avançados conceitos teóricos. Caderno Temático**, Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas.

TOMŠÍKOVÁ, H.; AUFARTOVÁ, J.; SOLICH, P. et al. High-sensitivity analysis of femalesteroid hormones in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 35- 58, 2012.

U.S. EPA. Special Report on Environment Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. 1997.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620 – 640, 2016.

8. Outras atividades

Esta pesquisa não necessitou de outras atividades diferentes das propostas no plano de trabalho original. No entanto, este estudo permitiu apresentar a temática dos tratamentos alternativos de compostos emergentes ao público de grande interesse da área ambiental, os alunos de graduação, através de um seminário realizado pela Liga Acadêmica de Saneamento de Sergipe (SANEAR) do Departamento de Engenharia Ambiental da UFS.

9. Justificativa de Alteração no Plano de Trabalho

Infelizmente surgiram imprevistos durante o desenvolvimento deste trabalho que afetaram o plano de trabalho originalmente proposto. A alteração mais impactante foi a falta de dados referentes a identificação dos sub-produtos de degradação pelos processos de tratamentos propostos. Tais dados seriam usados para propor uma rota de degradação do hormônio estudado para cada tipo de tratamento. Outra mudança realizada, foi o uso da amostra de efluente, que originalmente seria proveniente da ETE da UFS, porém devido a

maior possibilidade de determinar a presença do hormônio alvo sem a necessidade de adicioná-lo, foi utilizada de uma das estações da DESO.